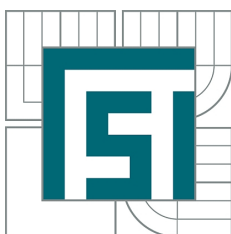


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# PŘÍPRAVA NANOSTRUKTUR POMOCÍ MOKRÉHO CHEMICKÉHO LEPTÁNÍ

FABRICATION OF NANOSTRUCTURES USING WET CHEMICAL ETCHING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

TOMÁŠ MUSÁLEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/14

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Tomáš Musálek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Příprava nanostruktur pomocí mokrého chemického leptání**

v anglickém jazyce:

#### **Fabrication of nanostructures using wet chemical etching**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Polovodičová nanovlákna připravovaná metodou vapor-liquid-solid obvykle nerostou kolmo k substrátu, ale pod přesně definovaným úhlem. Příprava složitějších struktur vzniklých spojením dvou a více nanovláken je tak obtížná a je třeba optimalizovat substrát. Obsahem bakalářské práce bude příprava různě strukturovaných povrchů s přesně definovanou krystalografickou orientací.

Cíle bakalářské práce:

1. Proved'te rešerši daného tématu (chemické leptání Si a Ge mokrou cestou).
2. Seznamte se s elektronovou litografií a připravte křemíkové substráty s přesně definovanými nanostrukturami pomocí chemického leptání křemíku.
3. Pokuste se přenést získané dovednosti z křemíku na germanium.

Seznam odborné literatury:

- [1] Reinhardt K. A., Kern W. (eds.), Handbook of silicon wafer cleaning technology, 2nd ed., William Andrew, Norwich, NY, USA, 2008

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 29.11.2013



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
Ředitel ústavu



prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá mokrým anizotropním leptáním křemíku a germania. Ukazuje dva možné přístupy tvorby anizotropních leptů a popisuje pomocné práce nutné k samotnému leptání. Jedná se zejména o přípravu masky elektronovou litografií, odleptání  $\text{SiO}_2$  resp.  $\text{GeO}_2$  a nanášení kovových částic.

## **Summary**

This bachelor's thesis deals with wet anisotropic etching of silicon and germanium. Two different approaches to the formation of anisotropic etch pits are shown. The supporting activities required for etching procedure are described. Especially, preparation of mask by electron beam lithography, etching of  $\text{SiO}_2$  resp.  $\text{GeO}_2$  and application of metal particles.

## **Klíčová slova**

Křemík, germanium, anizotropní leptání, elektronová litografie, kovové nanočástice.

## **Keywords**

Silicon, germanium, anisotropic etching, electron beam lithography, metal nanoparticles.

MUSÁLEK, T. *Příprava nanostruktur pomocí mokrého chemického leptání*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 30 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.



Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Příprava nanostruktur pomocí mokrého chemického leptání jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

30.5.2014

Tomáš Musálek





Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za obětavé vedení mé bakalářské práce, mnohé cenné rady a pozitivní přístup. Děkuji Ing. Davidu Škodovi, Ph.D. a Ing. Zuzaně Liškové za hodnotné připomínky k samotné práci. Největší dík patří mé rodině za podporu.

Tomáš Musálek



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Elektronová litografie</b>	<b>3</b>
1.1 Odstředivé lití . . . . .	3
1.2 Rezist . . . . .	3
1.3 Elektronový mikroskop . . . . .	4
<b>2 Mokré leptání</b>	<b>5</b>
2.1 Křemík a germanium . . . . .	5
2.2 Krystalová struktura . . . . .	5
2.3 Mokré anizotropní leptání . . . . .	8
2.4 Wafery . . . . .	9
2.5 Anizotropní leptání waferu {100} . . . . .	10
2.6 Anizotropní leptání waferu {110} . . . . .	11
2.7 Anizotropní leptání waferu {111} . . . . .	11
<b>3 Anizotropní leptání křemíku a germania</b>	<b>13</b>
3.1 Postup . . . . .	13
3.2 Výběr vzorků . . . . .	13
3.3 Nanesení rezistu metodou odstředivého lití . . . . .	14
3.4 Expozice rezistu . . . . .	14
3.5 Vyvolání rezistu . . . . .	16
3.6 Odleptání nativního oxidu . . . . .	16
3.7 Anizotropní leptání křemíku . . . . .	16
3.8 Anizotropní leptání germania . . . . .	19
<b>4 Anizotropní leptání germania alternativní metodou</b>	<b>23</b>
4.1 Nanesení kovových nanočástic . . . . .	23
4.2 Anizotropní leptání germania II . . . . .	24
<b>Závěr</b>	<b>27</b>
<b>Literatura</b>	<b>29</b>



# Úvod

Leptání je jedna ze základních možností přípravy mikro a nanostruktur. Jedná se o "top-down" metodu, při níž dochází k odebírání materiálu z leptaného povrchu. Dále se dělí na mokré a suché leptání. Suché leptání vystavuje materiál svazku iontů, u mokrého leptání na materiál působí chemická sloučenina. U mokrých leptacích procesů se rozlišuje mezi izotropním a anizotropním leptáním. V případě izotropního je rychlost leptání ve všech směrech stejná. U anizotropního se rychlost leptání liší pro různé krystalografické směry, což umožňuje vytvářet geometricky přesně definované struktury. Tato bakalářská práce se zaměřuje na anizotropní leptání.

Jako metoda výroby nanostruktur má anizotropní leptání mnoho užitečných aplikací. Často se využívá k výrobě polovodičových součástek a povrchovým úpravám křemíkových substrátů [1] nebo výrobě membrán používaných v mikroelektromechanických systémech [2]. Další velice efektivní způsob využití anizotropního leptání lze nalézt např. při snižování odrazivosti povrchů solárních článků [3].

V této bakalářské práci je však pojednáváno o anizotropním leptání i z jiného důvodu. Polovodičové nanodráty připravované metodou vapor-liquid-solid rostou obvykle pod přesně definovanými úhly danými krystalografií. Pro výrobu struktur spojením dvou nebo více nanovláken je potřeba předpřipravit substrát a jedním z řešení optimalizace substrátu je právě anizotropní leptání.

Práce je rozdělena do čtyř kapitol. První kapitola stručně popisuje technologie odstředivého lití a elektronové litografie, které byly použity pro přípravu masky k anizotropnímu leptání. Druhá kapitola se zabývá vlastnostmi křemíku a germania a jejich krystalovou strukturou. Rozebírá anizotropní leptání a ukazuje základní možnosti anizotropního leptání substrátů s různou krystalografickou orientací. Zbylé kapitoly popisují experimentální část této práce. Třetí kapitola ukazuje výrobu anizotropních leptů, přes masku vytvořenou elektronovou litografií. Poslední kapitola popisuje odlišný experiment vedoucí k vytvoření anizotropních leptů pomocí oxidace pod nanosenými kovovými částicemi.



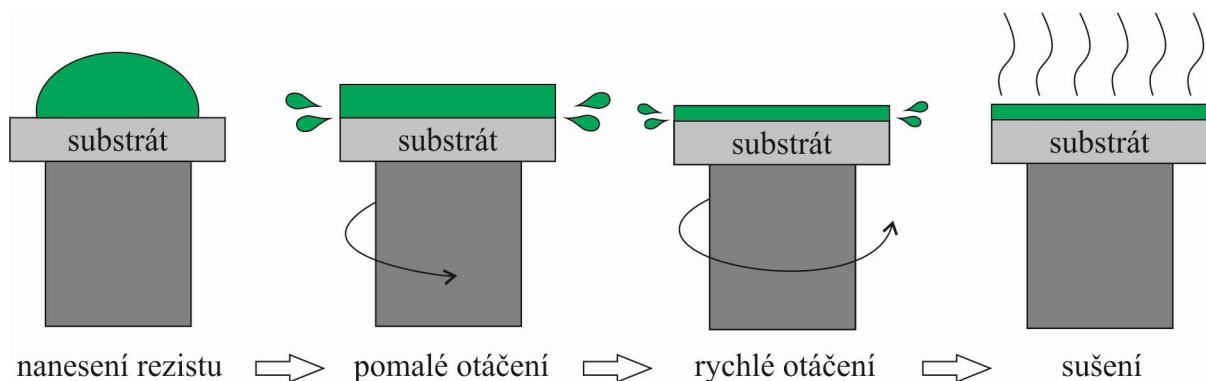
# 1. Elektronová litografie

Elektronová litografie je technologie určená k vytváření mikro a nanostruktur, používaná zejména v elektrotechnice. Povrch, pokrytý rezistem citlivým na energetický elektronový svazek, je tímto svazkem ozařován, a tak ukládá energii do požadovaného vzoru. V následujícím textu budou popsány jednotlivé kroky vedoucí k tvorbě masky pro anizotropní leptání.

## 1.1. Odstředivé lití

Odstředivé lití ("spin coating") je metoda nanášení tenké vrstvy na substrát. K rozptýlení tekutiny na povrchu vzorku je využívána rotace vysokou rychlostí kolem osy kolmé k povrchu vzorku. Tloušťku a další vlastnosti výsledné vrstvy ovlivňují především materiálové charakteristiky rezistu (viskozita, rychlost vypařování, množství pevných částic, povrchové napětí) a nastavení spin coateru (rychlost rotace, doba rotace, zrychlení). Obecně platí, že čím vyšší je rychlost a doba rotace, tím tenčí je výsledná vrstva. V této bakalářské práci byl spin coater použit k nanesení rezistu polymethylmetakrylátu (PMMA).

Nanášení rezistu obvykle spočívá v těchto krocích. Na očištěný substrát se kápne roztok. Následně se vzorek roztočí, nejprve pomalou rychlostí (obvykle  $500 \text{ min}^{-1}$ ) na krátkou dobu (jednotky s), aby se kapalina nenahromadila na okraji, poté se roztočí rychleji ( $1500 - 6000 \text{ min}^{-1}$ ) po dobu desítek s. Poslední krokem je vysušení, kde dojde k vypaření rozpouštědla a zpevnění rezistu. Postup je zakreslen na obr. 1.1. Tato metoda se nazývá statická.



Obrázek 1.1: Postup nanášení tenkého filmu statickou metodou.

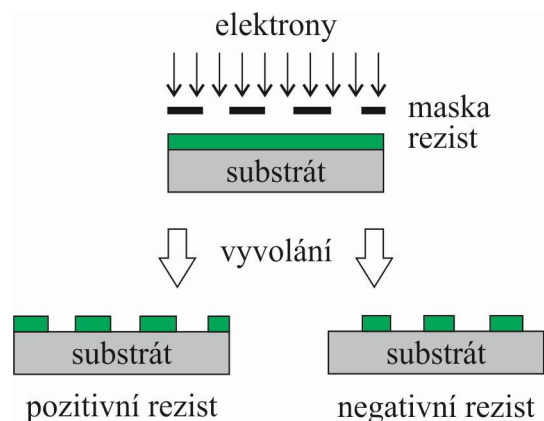
Druhou možností je použití dynamické metody, kde je roztok aplikován na již roztočený substrát. Tato metoda je výhodná v případě, že substrát nebo tekutina mají špatnou smáčivost, a může odstranit dutiny, které by se tvořily. Nevýhodou je ovšem větší spotřeba rezistu než při použití statické metody [4].

## 1.2. Rezist

Rezisty jsou obvykle makromolekulární látky citlivé na ozáření. Pro elektronovou litografii se využívají organické polymerní látky. Ve formě tenké vrstvy se používají k přenášení vzoru na substrát a často slouží zároveň jako maska (např. ochrana zbylého

### 1.3. ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

povrchu před poleptáním). Důsledkem interakce vysokoenergetického elektronu a polymeru jsou degradační a síťovací procesy. Síťovací procesy rezist vytvrdí a činí ho odolnější vůči následnému vyvolání, degradační proces naopak snižuje jeho odolnost vůči vyvolání (porušování polymerních řetězců). Vždy jsou přítomny oba procesy, ale pokud převládá degradační, nazýváme rezist pozitivní. Když převládá síťovací proces, exponovaná část se rozpouští ve vývojce pomaleji než neozářená, jedná se o rezist negativní. Vše je znázorněno na obrázku obr. 1.2.



Obrázek 1.2: Rozdíl mezi pozitivním a negativním rezistem.

Části ozářené elektronovým svazkem mají změněnou molární hmotnost. V případě pozitivních rezistů vznikají fragmenty s nízkou molární hmotností, kdežto u negativních rezistů se při exponování tvoří fragmenty s vyšší molární hmotností. Roztoky sloužící k rozpouštění exponované části polymeru se označují jako vývojky. Vyvolávání je fyzikálně chemický proces a rychlost rozpouštění je závislá nejen na molární hmotnosti a povaze vývojky, ale také na teplotě a způsobu provedení vyvolání [5]. V této práci byl použit pozitivní rezist, konkrétně PMMA a k vyvolání byla použita směs isopropylalkoholu a methyl isobuthyl ketonu (IPA:MIBK) v poměru 3:1.

### 1.3. Elektronový mikroskop

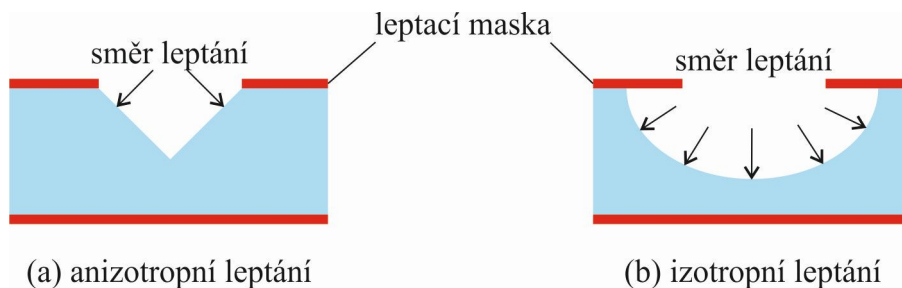
Elektronový mikroskop je stěžejní přístroj pro elektronovou litografii. Je obdobou optického mikroskopu, ale je u něj možno dosáhnout mnohem vyššího zvětšení a lepšího rozlišení. Existuje několik druhů elektronových mikroskopů. Tato práce se zaměřuje pouze na rastrovací elektronový mikroskop (SEM), který byl k elektronové litografii využit.

Svazek elektronů je vytvořen ve zdroji a následně urychlován vysokým napětím. Prochází systémem elektromagnetických čoček, které svazek fokusují na povrch zkoumaného objektu. Hlavními produkty interakce atomů povrchu a vysokoenergetických elektronů (PE) jsou sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE) a rentgenové záření. Počítač pak vykresluje obraz pomocí signálu z detektoru elektronů. Při elektronové litografii fokusovaný svazek rastruje jen v místech daných nakresleným vzorem, který je potřeba přenést do rezistu, aby mohla být vytvořena maska.



## 2. Mokrý leptání

Mokrý leptání odstraňuje leptaný materiál ponořením do vhodného roztoku. Je založeno na chemických reakcích molekul leptadla s molekulami leptané látky a následném uvolnění produktů chemické reakce z povrchu leptané látky. Obvykle se k přenášení vzorů na materiál používají masky, vytvořené například elektronovou litografií (viz. část 1), které odolávají leptání. Mokrý leptání je jedním ze dvou základních typů leptání a dále se dělí na izotropní a anizotropní. Hlavní rozdílem je, jak už napovídá název, rychlost leptání v různých směrech. Zatímco izotropní má tuto rychlost stejnou v každém směru, u anizotropního je rychlost leptání silně závislá na krystalografickém směru (obr. 2.1). Obě metody mají své uplatnění, avšak tato práce se dále zaměřuje pouze na anizotropní leptání.



Obrázek 2.1: Rozdíl mezi anizotropním (a) a izotropním leptáním (b).

### 2.1. Křemík a germanium

Tato práce se zabývá anizotropním leptáním křemíku a germania, proto je vhodné zmínit základní charakteristiky těchto látek. Křemík (Si) je společně s uhlíkem (C), germaniem (Ge), cínem (Sn), olovem (Pb) a fleroviem (Fl) obsažen ve 14. skupině periodické tabulky prvků (tetrely). Křemík je polovodičový prvek, má atomové číslo 14 a je druhým nejhojněji se vyskytujícím prvkem v zemské kůře (27,6 %) [6]. V přírodě ho nikdy nejde nalézt čistý, vždy je součástí sloučenin, z nichž nejčastější je oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ) neboli minerál křemen.

Germanium je naopak vzácný polovodičový prvek. Má atomové číslo 32. Stejně jako křemík reaguje germanium s kyslíkem a také se objevuje v přírodě pouze ve sloučeninách. Zdá se být vhodnou náhradou za křemík v polovodičovém průmyslu zejména kvůli vyšší pohyblivosti nosičů elektrického náboje [7].

Jak křemík, tak i germanium existují v krystalické i amorfní formě. Krystalická forma je z funkčního hlediska výhodnější, protože má v každém krystalografickém směru jiné vlastnosti, tedy je anizotropní. Momentálně nejpoužívanější způsob výroby monokrystalického křemíku a germania je Czochralského metoda [2].

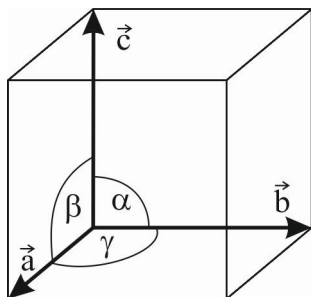
### 2.2. Krystalová struktura

Krystalová struktura je uspořádání atomů nebo molekul v krystalu. Krystalická forma může být monokrystal a polykrystal. V monokrystalu se rozložení atomů periodicky opakuje. Za tímto účelem se zavádí pojem elementární buňka. Je to rovnoběžnostěn určený

## 2.2. KRYSTALOVÁ STRUKTURA

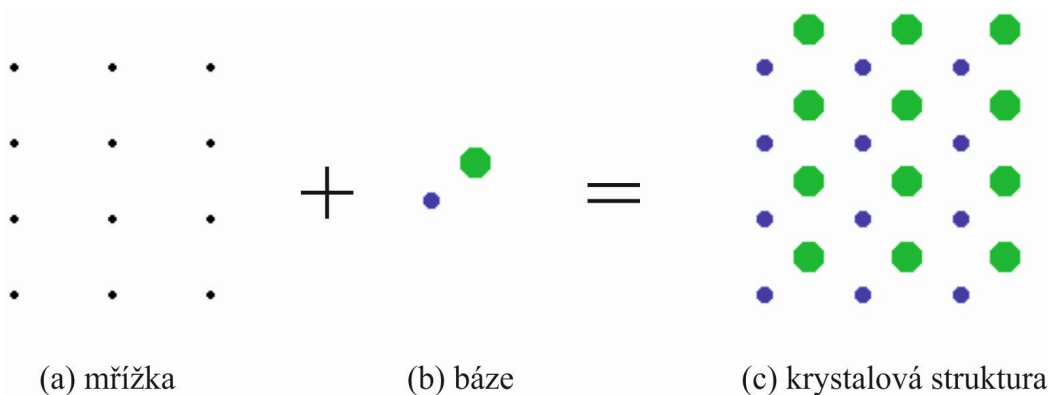
třemi nezávislými vektory  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  a třemi úhly  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , které tyto vektory svírají. Příklad elementární buňky je znázorněn na obr. 2.2. Opakováním takového útvaru lze vyplnit celý krystal. Existuje nekonečně mnoho způsobů, jak pro krystal tuto buňku zvolit. Elementární buňka s nejmenším objemem se pak nazývá primitivní buňka.

Kromě monokrystalu lze v přírodě nalézt i polykrystal. Ten je tvořen velkým množstvím monokrystalických zrn, která jsou náhodně rozmístěna. Mezi zrny je polykrystal amorfni.



Obrázek 2.2: Kubická elementární buňka - všechny úhly jsou pravé a všechny vektory mají stejnou délku.

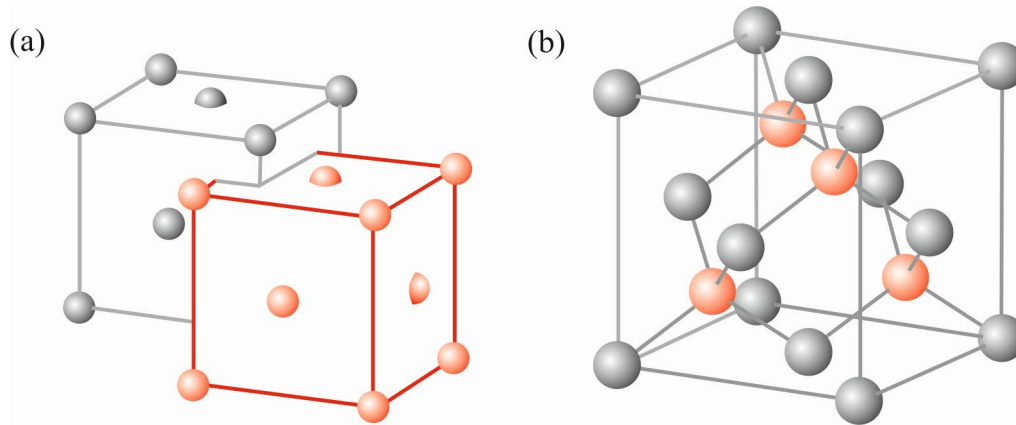
Struktura všech krystalů je popsána pomocí mřížky a skupiny atomů, spojených s každým mřížkovým bodem. Tato skupina se nazývá báze. Jejím opakováním v prostoru vznikne krystalová struktura, jak ukazuje obr. 2.3. Ve dvou dimenzích existuje pouze 5 vzájemně odlišných typů mřížek, které beze zbytku zaplní celou rovinu. Při vrstvení těchto rovinných motivů do prostoru lze najít celkem 14 typů třírozměrných mřížek, známých jako Bravaisovy mřížky. Trojrozměrné mřížky se charakterizují podle vztahu mřížkových parametrů  $a, b, c$  a protilehlých úhlů  $\alpha, \beta, \gamma$ . 14 typů mřížek je sdruženo podle sedmi typů elementárních buněk [8].



Obrázek 2.3: Krystalová struktura (c) složená z prostorové mřížky (a) a báze tvořené dvěma různými atomy (b). Převzato z [8].

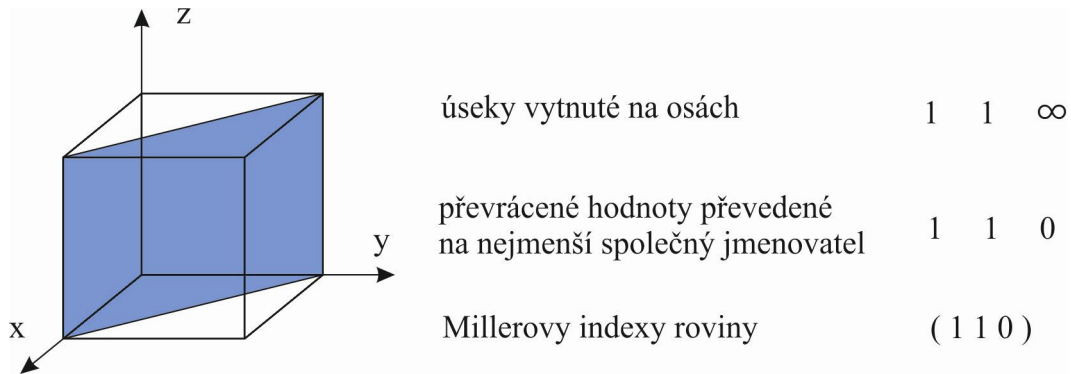
Krystalová struktura křemíku a germania je diamantového typu. Základem je plošně centrovaná kubická mřížka (FCC), která má atomy v rozích a ve středech stěn. Báze obsahuje dva stejné atomy se souřadnicemi  $(0,0,0)$  a  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  a je spojena s každým mřížkovým bodem (obr. 2.4). Všechny atomy mají 4 nejbližší sousedy. Mřížkový parametr germania je  $a = 5,65 \text{ Å}$ , křemíku  $a = 5,43 \text{ Å}$  [8].

Kvůli anizotropním vlastnostem krystalů se zavádí popis krystalografických směrů a rovin prostřednictvím tzv. Millerových indexů. Toto matematické vyjádření jednoznačně



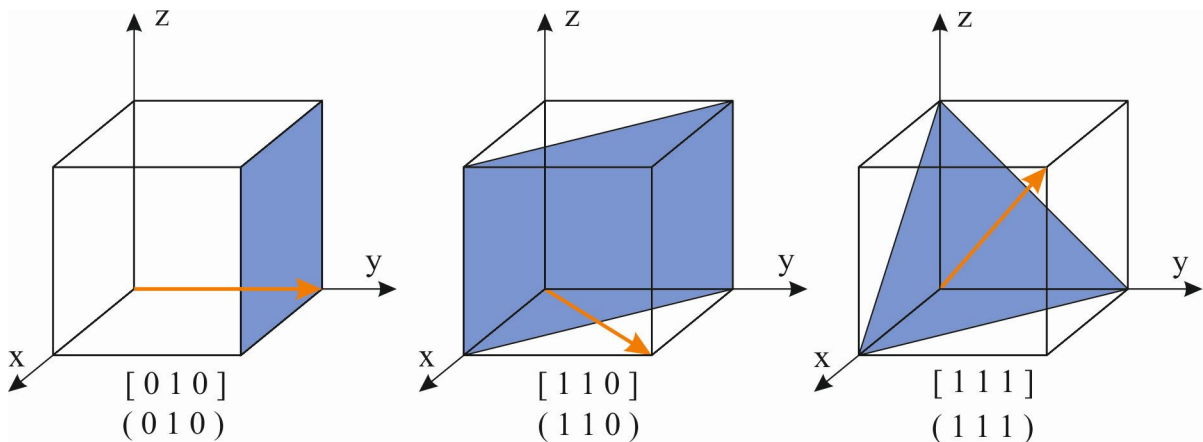
Obrázek 2.4: Tvorba diamantové struktury posunutím identické FCC mřížky o  $\frac{1}{4}$  mřížkového parametru (a), vzniklá diamantová struktura (b). Převzato z [1].

popisuje orientaci vůči krystalografickým osám  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Millerovy indexy rovin ( $hkl$ ) se vytvoří tak, že se určí převrácené hodnoty úseků vytnutých rovinou na krystalografických osách a převedou se na nejmenšího společného jmenovatele. Pro lepší názornost je uveden příklad na obr. 2.5.



Obrázek 2.5: Ukázka tvorby Millerových indexů roviny

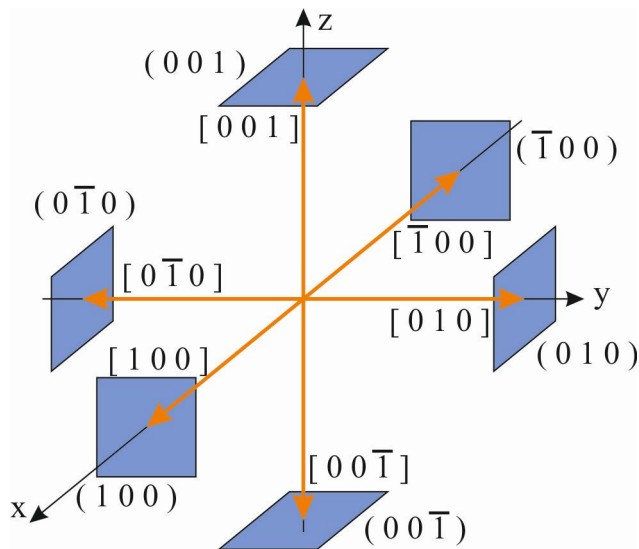
Krystalografickým směrem  $[uvw]$  je jen zapsání souřadnic koncového bodu vektoru, který směr ukazuje. Krystalografický směr odpovídající rovině je na tuto rovinu kolmý, jak ukazuje obr. 2.6.



Obrázek 2.6: Krystalografický směr  $[uvw]$  je normála na krystalografickou rovinu ( $hkl$ ) pro případ  $u = h, v = k, w = l$ .

### 2.3. MOKRÉ ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ

K určení skupiny směrů určitého "typu", které jsou pro daný krystal krystalograficky ekvivalentní, se používají lomené závorky  $\langle uvw \rangle$  a k určení skupiny krystalograficky ekvivalentních rovin složené závorky  $\{hkl\}$ . V případě kubické mříže jsou takto ekvivalentní všechny stěny, což je znázorněno na obr. 2.7.



Obrázek 2.7: Všechny roviny kubické mříže z obrázku je možno shrnout do zápisu  $\{100\}$  a směry obdobně do zápisu  $\langle 100 \rangle$ .

V následující tabulce 2.1 jsou vypsány úhly mezi důležitými rovinami v kubické krystalové soustavě. K určení úhlů je možné použít např. Millerovy indexy.

$\alpha$ [°]	(100)	(010)	(001)	(110)	(101)	(011)	(111)
(100)	0,00	90,00	90,00	45,00	45,00	90,00	54,74
(010)	90,00	0,00	90,00	45,00	90,00	45,00	54,74
(001)	90,00	90,00	0,00	90,00	45,00	45,00	54,74
(110)	45,00	45,00	90,00	0,00	90,00	90,00	35,26
(101)	45,00	90,00	45,00	90,00	0,00	90,00	35,26
(011)	90,00	45,00	45,00	90,00	90,00	0,00	35,26
(111)	54,74	54,74	54,74	35,26	35,26	35,26	0,00

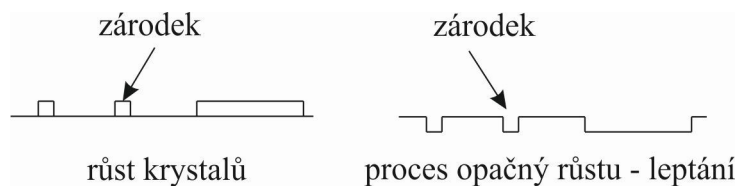
Tabulka 2.1: Úhly mezi některými krystalografickými rovinami v kubické mříži.

### 2.3. Mokré anizotropní leptání

Mokré anizotropní leptání je zajímavé především rozličnými geometricky přesnými tvary, které je možné vyleptat. Je to důsledkem různých leptacích rychlostí v různých směrech. Poměr leptacích rychlostí pro křemík v různých krystalografických směrech je pro každé leptadlo jiný. Obecně je ale rychlost leptání ve směrech  $\langle 111 \rangle$  mnohem nižší než rychlosti leptání ve směrech  $\langle 110 \rangle$  a  $\langle 100 \rangle$ . Pro tetramethylamonium hydroxid (TMAH, někdy také TMAOH) je kupříkladu poměr leptacích rychlostí ve směrech  $R_{\langle 100 \rangle} / R_{\langle 111 \rangle}$  mezi 12,5 a 50 [13].

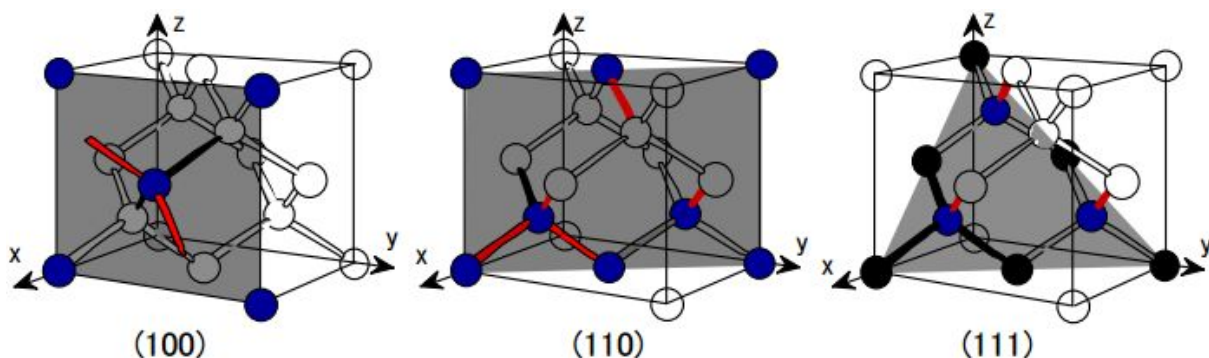
Existuje množství modelů, které se snaží objasnit anizotropii leptání, z nichž nejznámějšími modely jsou Seidelův a Elwenspoekův.

Elwenspoekův model vysvětluje anizotropii leptání na základě atomární drsnosti. Tento model je inspirován teorií růstu krystalů. Rovina  $\{111\}$  je nejhustěji obsazena atomy (atomárně nejhladší), proto, obdobně jako zde těžko dochází k nukleaci, je zde obtížný i opačný proces, leptání [9]. Pro lepší představu slouží obr. 2.8.



Obrázek 2.8: Anizotropní leptání vysvětleno pomocí atomární drsnosti a na podobnosti s růstem krystalů. Tam, kde se hledají špatně zárodky k nukleaci je obdobně obtížné nalézt zárodek k leptání.

Seidelův model navrhuje popis anizotropního leptání pomocí energie potřebné k odtržení atomu z krystalu. Nad roviny  $\{111\}$  vystupuje pouze 1 volná vazba, proto je potřeba vyšší energie k vytržení atomu než u rovin  $\{110\}$  nebo  $\{100\}$  [10]. Základní roviny se zakreslenými volnými vazbami jsou na obr. 2.9.



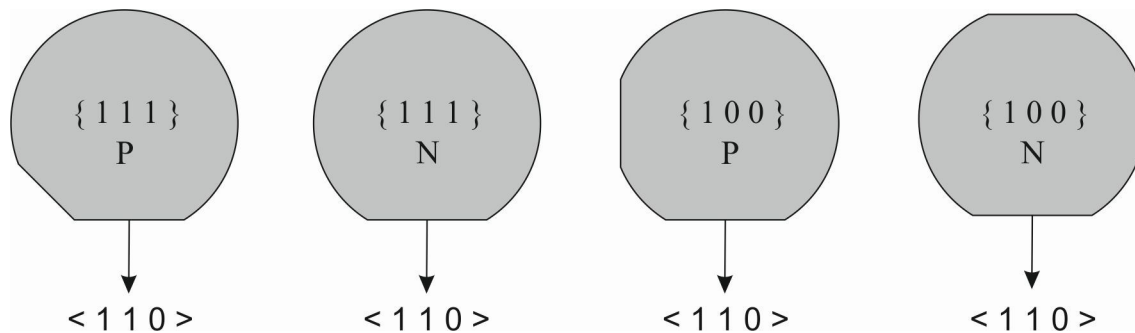
Obrázek 2.9: Anizotropní leptání vysvětleno na základě srovnání počtu volných vazeb rovin  $\{100\}$   $\{110\}$  a  $\{111\}$  v diamantové mřížce a tedy energie potřebné k odtržení atomu. Červeně jsou označeny vazby vystupující z roviny (povrchu) a černě vazby za rovinou (pod povrchem). Převzato z [11].

## 2.4. Wafery

Wafery jsou tenké plátky ve tvaru disku vyrobené z polovodičového materiálu. Jsou nařezány z válcového monokrystalického ingotu a dále upravovány broušením, leštěním a leptáním. Každý ingot má zaznačenou krystalografickou orientaci a typ vodivosti pomocí tzv. fazet, což jsou vybroušené hrany na povrchu ingotu. Ukázky waferů a jejich značení prostřednictvím fazet jsou vidět na obr. 2.10.

Vyleštěná strana waferu je totožná s krystalografickou rovinou podle označení. Nejméně používané a tedy i nejméně vyráběné jsou wafery s orientací  $\{110\}$ .

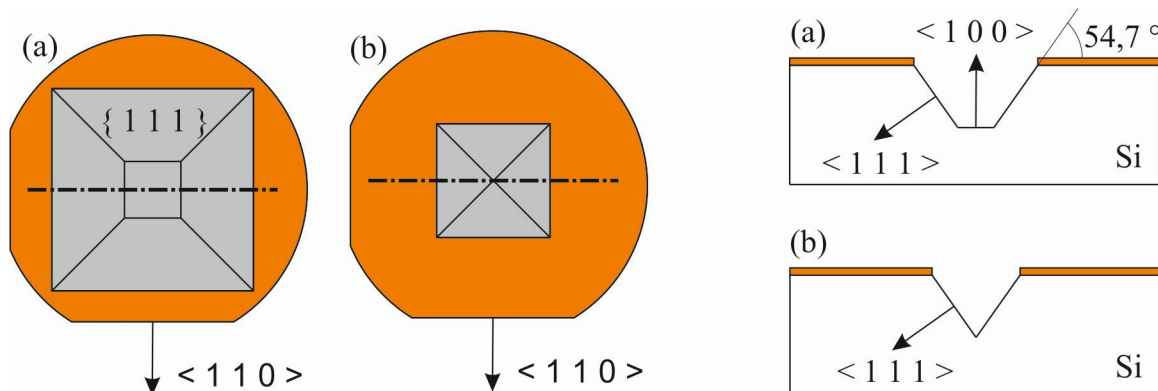
## 2.5. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ WAFERU {100}



Obrázek 2.10: Ukázka značení waferů, hlavní fazeta ukazuje směr  $\langle 110 \rangle$ , vedlejší udává typ vodivosti.

## 2.5. Anizotropní leptání waferu {100}

[12] Při použití waferů {100} lze dosáhnout třech základních typů leptu. Forma leptu závisí především na orientaci otvoru v masce a leptací sloučenině. Prvním, nejběžnějším tvarem je obrácená pyramida s plochým dnem. Tvoří se leptáním přes obdélníkový otvor v masce orientovaný souhlasně s hlavní fazetou. Stěny pyramidy tvoří roviny {111} a dnem je rovina {100} rovnoběžná s povrchem (obr. 2.11a). Pokud se leptá dostatečně dlouho, vytvoří se pyramida se špičkou ohraničená pouze rovinami {111} (obr. 2.11b) a leptání dále pokračuje jen velmi pomalu.



Obrázek 2.11: Pokud se otvor v masce orientuje souhlasně s hlavní fazetou vzniká obrácená pyramida ohraničená rovinami {111} (b), případně obrácená pyramida s plochým dnem tvořeným rovinou {100}.

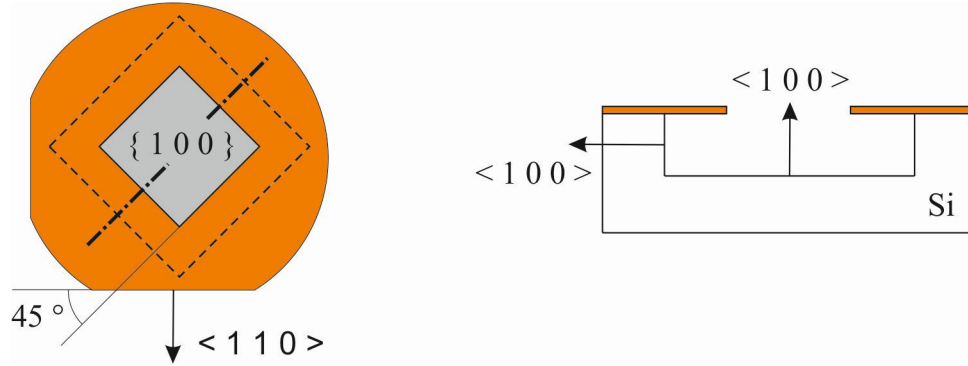
Pokud se do masky vytvoří obdélník natočený oproti hlavní fazetě o  $45^\circ$ , záleží na typu sloučeniny, jaký útvar se bude leptat. V případě, že je splněna tato podmínka pro rychlosti leptání [13]:

$$R_{\langle 100 \rangle} / R_{\langle 110 \rangle} < 1/\sqrt{2} \quad (2.1)$$

vznikne druhý typ leptu (obr. 2.12) Typický příklad sloučeniny splňující tuto podmínku je hydroxid draselný KOH [13]. Při tomto leptání však dochází k výraznému podleptávání masky. Pro vytváření struktur s kolmými stěnami, je vhodnější použít wafer {110}, jehož anizotropní leptání je diskutováno v následující kapitole.

Pro stejně orientovaný otvor v masce lze vyleptat i další útvar, který znovu připomíná obrácenou pyramidu (obr. 2.13). Stěny jsou zde tvořeny rovinami {110} a dno je opět



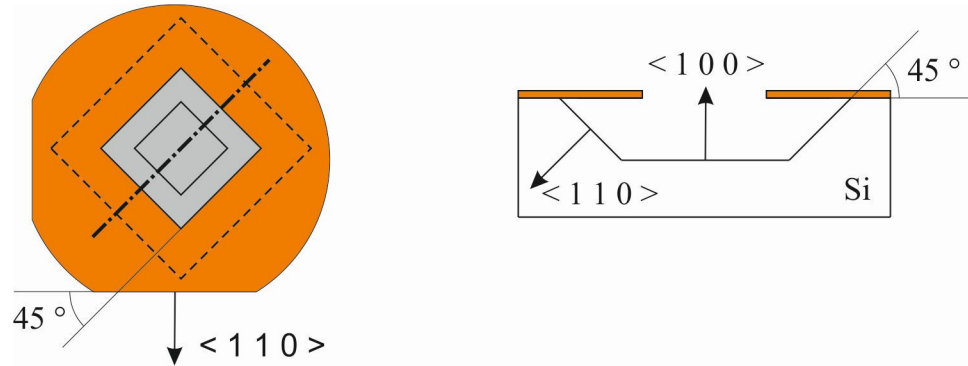


Obrázek 2.12: Pokud je otvor v masce otočen vůči hlavní fazetě o  $45^\circ$  a je splněna podmínka 2.1 vzniká lept s kolmými stěnami tvořenými rovinami  $\{100\}$ .

rovnoběžné s povrchem substrátu. Pro tento typ leptu musí platit následující podmínka pro poměr rychlostí leptání ve směrech  $\langle 100 \rangle$  a  $\langle 110 \rangle$  [13]:

$$R_{\langle 100 \rangle} / R_{\langle 110 \rangle} > \sqrt{2} \quad (2.2)$$

V tomto případě je používáno leptadlo, které splňuje tuto podmínku, směs hydroxidu draselného (KOH) a isopropylalkoholu (IPA) [13].



Obrázek 2.13: Pokud je otvor v masce otočen vůči hlavní fazetě o  $45^\circ$  a je splněna podmínka 2.2 vzniká lept ve tvaru převrácené pyramidy s stěnami tvořenými rovinami  $\{110\}$  a dno představuje rovina  $\{100\}$ .

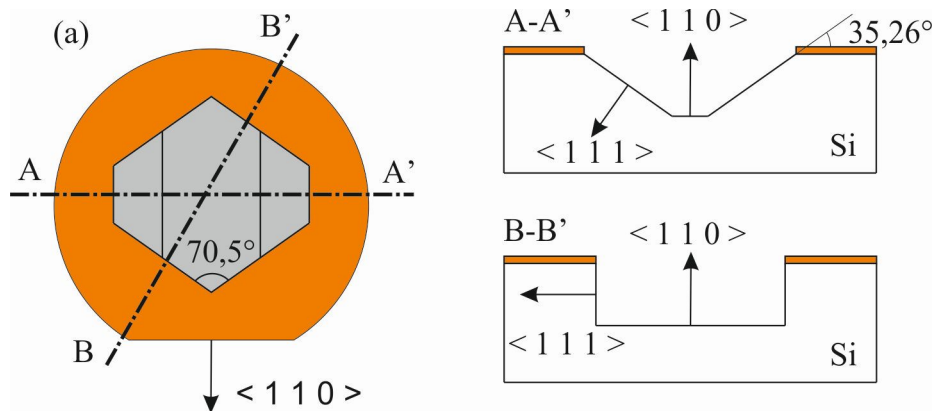
## 2.6. Anizotropní leptání waferu $\{110\}$

[13] Podobně jako v případě waferu  $\{100\}$  je i zde několik možností jak vyleptat, prostřednictvím různých orientací otvoru v masce a leptadel, různé útvary. Tento typ waferu se ale pro průmysl vyrábí velmi zřídka a často je velmi nekvalitní [14]. Proto se tato část věnuje pouze tomu nejzákladnějšímu typu leptu. Ten je ohraničen čtyřmi kolmými stěnami a dvěma stěnami pod úhlem  $35,26^\circ$ . Všechny tyto zábrany tvoří roviny  $\{111\}$  a dno leptu je rovina  $\{110\}$ . Vše je ukázáno na obr. 2.14.

## 2.7. Anizotropní leptání waferu $\{111\}$

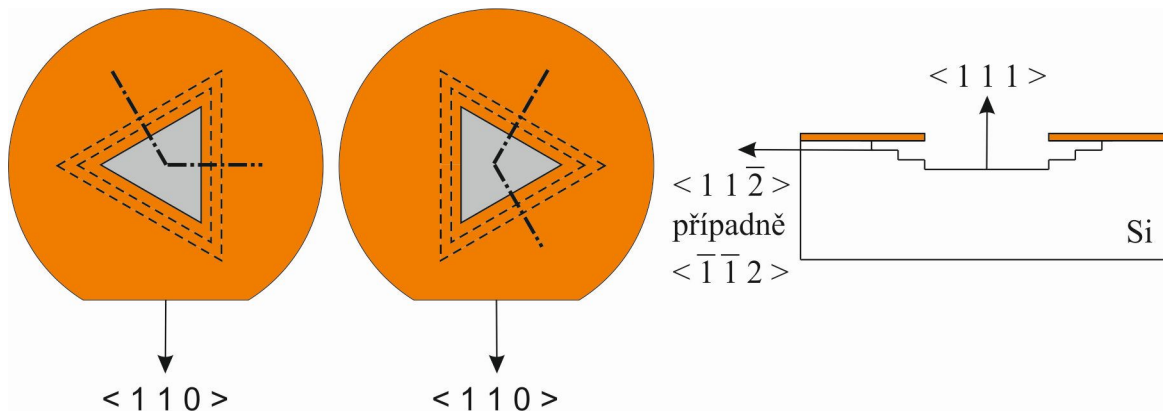
[11] V předchozí kapitole o mokrém anizotropním leptání 2.3 bylo zmíněno, že rychlost leptání ve směrech  $\langle 111 \rangle$  je velmi malá oproti ostatním směrům. Proto nemá prakticky

## 2.7. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ WAFERU $\{111\}$



Obrázek 2.14: Otvor na waferu  $\{110\}$ , kde dvě šikmé stěny i 4 vertikální stěny tvoří roviny  $\{111\}$  a dno představuje rovina  $\{110\}$ .

žádný význam používat k tomuto účelu waferu  $\langle 111 \rangle$ . Nicméně leptání křemíkových a germaniových desek s orientací  $\{111\}$  je znázorněno na obr. 2.15. Ukazuje se, že v tomto případě je lept ohrazen buď rovinami  $\{11\bar{2}\}$  nebo  $\{\bar{1}\bar{1}2\}$  a vytváří trojúhelníky. Ohrazení závisí na leptací sloučenině. V prvním případě zarovnání do rovin  $\{11\bar{2}\}$  je typickým leptadlem KOH, ve druhém případě TMAH. V těchto rovinách se leptá pomalu, ale přesto značně rychleji než v rovinách  $\{111\}$  a proto dochází k podleptávání masky a vzniku schodů.



Obrázek 2.15: Možné anizotropní lepty waferu  $\{111\}$ . Orientace trojúhelníkové masky odpovídá rovinám  $\{11\bar{2}\}$  nebo  $\{\bar{1}\bar{1}2\}$  podle typu leptadla.

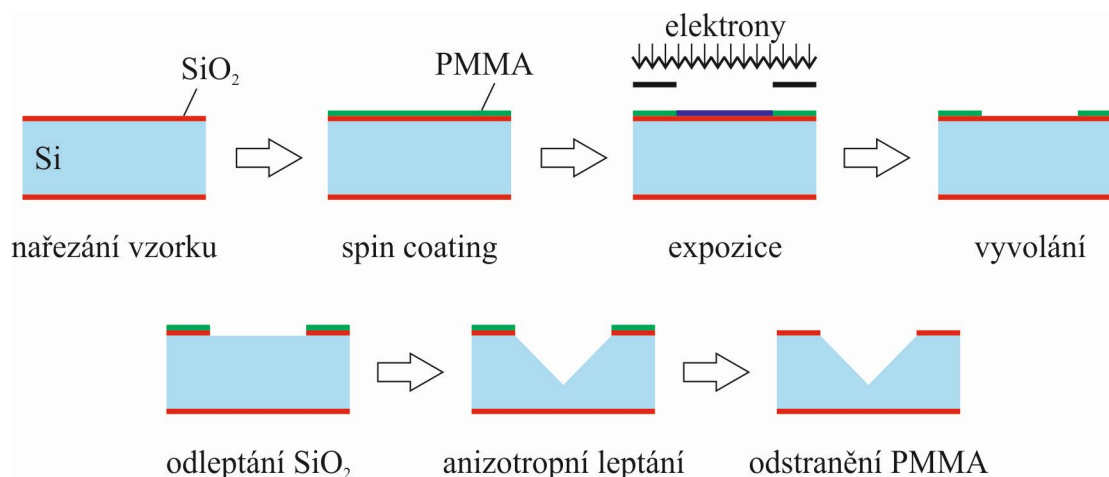


### 3. Anizotropní leptání křemíku a germania

V následujícím textu je zdokumentováno chronologické provedení experimentů vedoucích k vytvoření anizotropních leptů na různých orientacích waferů.

#### 3.1. Postup

Celý navržený postup (viz. obr. 3.1) se dá shrnout do několika částí. Počátečním krokem je výběr a nařezání vhodného waferu na vzorky. Další kroky (spincoating, elektronová litografie, vyvolání a odleptání  $\text{SiO}_2$ ) se zabývají přípravou masky pro následující krok, který se týká anizotropního leptání. Posledním krokem je odstranění zbylého polymeru PMMA. Tento doplňkový krok byl zaveden kvůli snadnějšímu pozorování vytvořených struktur na elektronovém mikroskopu.



Obrázek 3.1: Postup přípravy mikrostruktur pomocí anizotropního leptání. První krok je výběr vhodného vzorku. Další kroky souvisí s přípravou masky. Poslední částí je anizotropní leptání a doplňujícím krokem je odstranění zbylého PMMA.

#### 3.2. Výběr vzorků

Při výběru vzorků k anizotropnímu leptání závisí zejména na krystalografické orientaci. Na typu dopantu a rezistivitě příliš nezáleží. Pro začátek byly zvoleny křemíkové desky s orientací  $\{100\}$ , protože bylo nutné osvojit si veškeré úkony postupu na snadno dostupném materiálu. Později se pokračovalo na waferech s orientací  $\{110\}$  a  $\{111\}$  a byly použity také germaniové desky. Všechny tyto křemíkové waferly vyrobila firma ON Semiconductor, Rožnov pod Radhoštěm a germaniové desky vyrobila firma University Wafer.

Pro účely této práce bylo nutné začít řezat vzorky z nového waferu, aby byla viditelná fazeta přesně ukazující krystalografickou orientaci, a tím bylo možno přesně orientovat otvory v masce. Řezání se provádí pomocí diamantového hrotu a následně se nařezané vzorky čistí proudem plynného dusíku.

## 3.3. Nanesení rezistu metodou odstředivého lití

Prvním krokem přípravy masky bylo nanesení rezistu metodou odstředivého lití. K tomu bylo využito spin coateru WS-400BZ-6NPP/LITE od firmy LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION. Vyfocený přístroj lze vidět na obr. 3.2 vlevo.



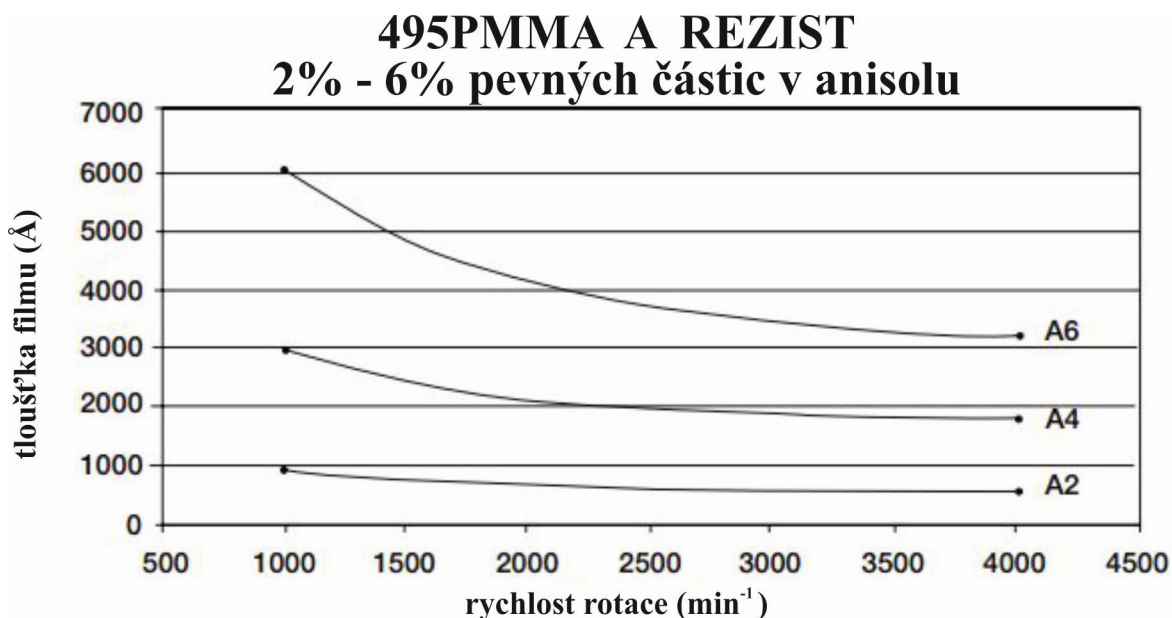
Obrázek 3.2: Obrázek vlevo ukazuje spin coater, model WS-400BZ-6NPP/LITE od firmy LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION. Vpravo je elektronový mikroskop VEGA 2 od firmy TESCAN použitý pro elektronovou litografii a pozorování struktur.

Před nanášením tekutého filmu je nutné vzorky ofouknout dusíkem a dále nechat vypéct na plotně pro odstranění adsorbované vody ze vzduchu. Odpařování vody bylo provedeno při 180 °C po dobu 10 min. Očištěné vzorky byly přisáty na držák. Poté byl pipetou na vzorky nanesen rezist PMMA A5.5 495 (5,5% roztok PMMA v anizolu, číslo 495 udává molekulovou hmotnost). Podle velikosti nařezaných vzorků bylo k pokrytí celého povrchu použito (20 - 60)  $\mu\text{L}$ . Nanášení bylo provedeno statickou metodou popsanou v kapitole 1.1. Prvních 5 s byl vzorek roztočen rychlostí 500  $\text{min}^{-1}$  a dalších 45 s se točil rychlostí 4000  $\text{min}^{-1}$ . Podle 3.3. by měla tloušťka vrstvy odpovídat přibližně (250 - 300) nm. Posledním krokem bylo odpaření rozpouštědla a vysušení výsledné vrstvy. Proto byly vzorky zahřívány 90 s na plotně o teplotě 180 °C.

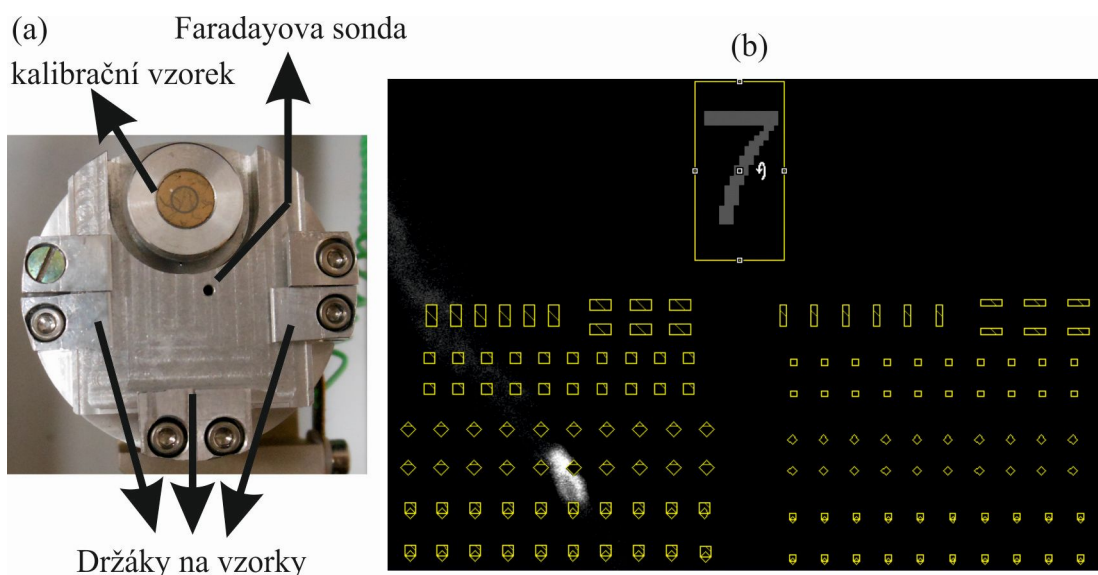
## 3.4. Expozice rezistu

K expozici rezistu byl použit elektronový mikroskop VEGA 2 od firmy TESCAN (na obr. 3.2 vpravo). Tento mikroskop je schopen měnit urychlovací napětí v rozmezí 1 - 30 kV a je vybaven termoemisním zdrojem elektronů. Jeho součástí je softwarové rozšíření "Draw Beam", které umožňuje navrhout požadovaný vzor, ve kterém jsou vybraná místa ozářena elektrony. Nevýhodou tohoto mikroskopu je absence motorizovaných posuvů. Proto musí být všechny nakreslené struktury v zorném poli mikroskopu.

Vzorky byly umístěny do speciálního držáku (na obr. 3.4a), který obsahuje i kalibrační vzorek, pro optimalizaci elektronového svazku, a Faradayovu sondu. Faradayova sonda je uzpůsobena tak, aby energie všech dopadajících elektronů byla převedena na elektrický proud, který je dále měřen ampérmetrem. Před exponováním rezistu byl elektronový svazek seřízen na kalibračním vzorku tak, aby bylo dosaženo co nejvyššího proudu a aby byl co nejvíce potlačen astigmatismus. Následně byl Faradayovou sondou změřen proud



Obrázek 3.3: Závislost tloušťky výsledné vrstvy na rychlosti otáčení. Číslo za značkou A označuje koncentraci pevných částic PMMA v roztoku anisolu ( $C_7H_8OH$ ) (převzato z [15]).



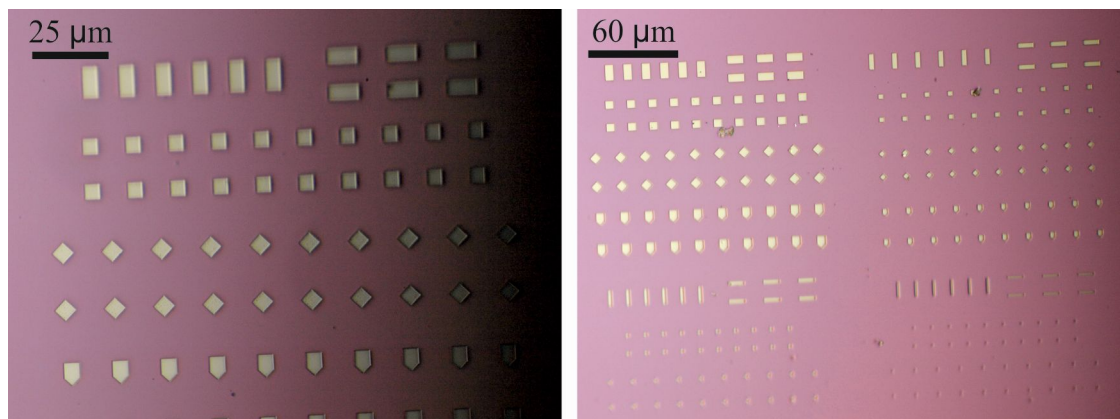
Obrázek 3.4: Na obrázku (a) je držák na 3 vzorky vybavený Faradayovou sondou a kalibračním vzorkem. Na druhém obrázku (b) je vzor navržený v prostředí "Draw Beam".

elektronového svazku. Dalším krokem bylo zakreslení požadovaného vzoru (lze vidět na obr. 3.4) v prostředí "Draw Beam". Vzor byl zvolen takový, aby byly vyleptány všechny geometrické útvary teoreticky rozebrané v části 2.5 a také kombinace těchto útvarů. Také zde byla nastavena expoziční dávka v rozmezí  $(200 - 550) \mu C cm^{-2}$ . Posledním fází byla expozice rezistu.

Bylo zjištěno, že na tomto držáku je kalibrační vzorek výš než ostatní vzorky a má tedy jinou pracovní vzdálenost. Vyvolané vzorky měly rozmazané a nedostatečně exponované vzory. V dalších pokusech byl tedy do třetího umístění na držáku přidáván další vzorek určený ke kalibraci elektronového svazku.

## 3.5. Vyvolání rezistu

Po expozici rezistu je dalším krokem jeho vyvolání. Použitým rozpouštědlem pro PMMA byla směs IPA:MIBK v poměru (3:1). Vzorky byly do této směsi namočeny po dobu 90 s. Následně byly opláchnuty v IPA a demineralizované vodě pro odstranění zbytků MIBK a zastavení rozpouštění. Vyvolané struktury byly pozorovány na optickém mikroskopu (na obr. 3.5). Tímto krokem je dokončena elektronová litografie.



Obrázek 3.5: Struktury viditelné na optickém mikroskopu po vyvolání. Tři vrchní řady struktur jsou sesouhlaseny s hlavní fasetou pro výrobu převrácených pyramid (obdélníky a čtverce). Další dvě řady jsou kosočtverce pro lepty s kolmými stěnami. Poslední dvě řady jsou otvory připravené na vyleptání kombinace obou leptů. Obrázek napravo ukazuje, že pole struktur bylo rozděleno do čtyř částí, vzor z obrázku vlevo se opakoval, ale pro jiné rozměry otvorů.

## 3.6. Odleptání nativního oxidu

Po elektronové litografii byla vytvořená maska z PMMA, ale bylo potřeba vzor přenést i přes nativní oxid  $\text{SiO}_2$ . Řešením je odleptání  $\text{SiO}_2$ . Vzorky byly na 20 s ponořeny do směsi BHF (pufrovaná kyselina fluorovodíková), což je směs  $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$  v poměru (1:5). Důležité je bezprostředně po odleptání  $\text{SiO}_2$  rovnou pokračovat anizotropním leptáním, protože se na čistém křemíku okamžitě začne tvořit nová vrstva nativního oxidu  $\text{SiO}_2$ .

## 3.7. Anizotropní leptání křemíku

Počáteční experiment měl najít sloučeninu a podmínky, které zajistí tvorbu anizotropních leptů. Jako leptací sloučenina byl vybrán TMAH.

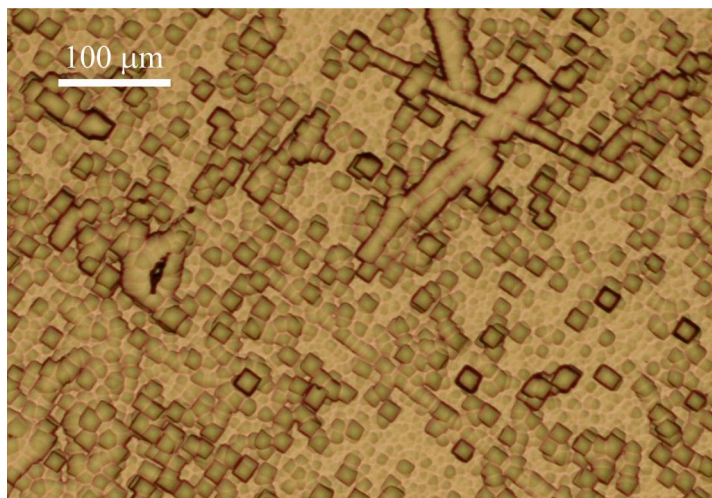
První pokus spočíval v leptání připravených vzorků ve 25% TMAHu za pokojové teploty. Vzorky byly takto leptány postupně (30-90) min. Každých 10 minut byl jeden ze vzorků vyjmut, omyt v demineralizované vodě, očištěn dusíkem a zkontrolován na optickém mikroskopu. Žádný z nich nejevil známky iniciace tvorby anizotropních leptů.

Následující experiment používal také 25% TMAH, ale při teplotě 60 °C. Byl leptán pouze jeden vzorek celých 90 min. Při kontrole na optickém mikroskopu byly nalezeny struktury vytvořené po celém povrchu (viz. obr. 3.6). 25% TMAH za teploty 60 °C odleptává tedy zřejmě vysokou rychlostí PMMA i  $\text{SiO}_2$ . Řešením by bylo zvětšení tloušťky



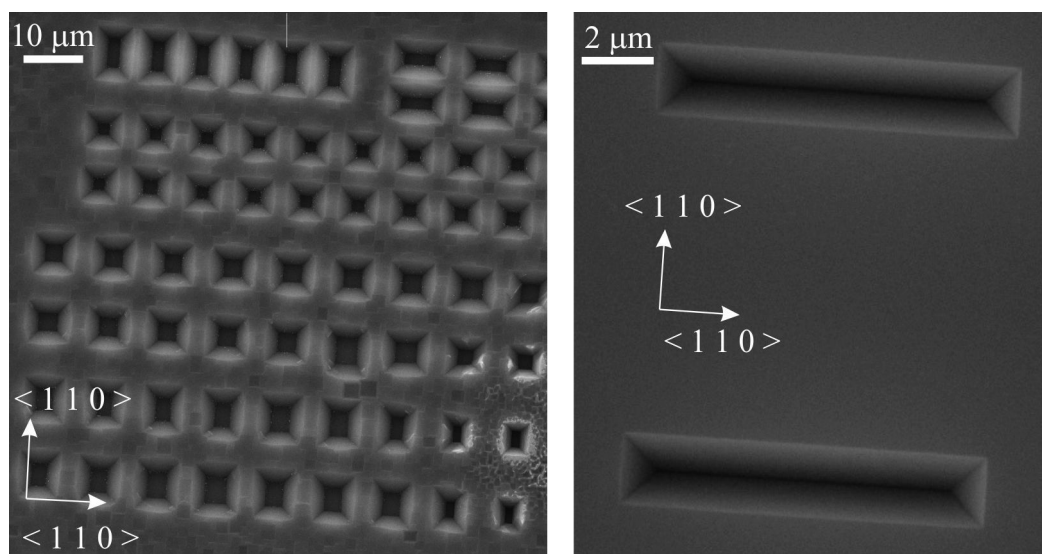
### 3. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU A GERMANIA

masky (vyšší koncentrací pevných částic PMMA v anisolu), nebo zkrácení doby leptání. Po zkrácení doby leptání na 30 s už byla maska zachována a výsledky budou komentovány níže.



Obrázek 3.6: Leptání křemíkového vzorku s orientací  $\{100\}$  v 25% TMAHu ohřívaném na  $60^\circ\text{C}$ , které probíhalo 90 min.

Leptané vzorky se pro kompletní rozpuštění zbylého PMMA ponořily na 1 den do acetonu. Po odstranění PMMA acetonem bylo nutné vzorky opláchnout v IPA a demineralizované vodě. Tímto byly připraveny na pozorování elektronovým mikroskopem. Vzniklé útvary lze vidět na obr. 3.7. Je zřejmé, že otvory v masce, které s fazetou původně svíraly  $45^\circ$ , se podleptaly do směrů  $\langle 110 \rangle$ .



Obrázek 3.7: Vlevo pole struktur vyleptaných přes masku z obr. 3.5. Vpravo jsou vidět nejmenší vyleptané obdélníky s rozměry  $(2 \times 10) \mu\text{m}$ . Leptání probíhalo na waferu  $\{100\}$  ve 25% TMAHu ohřívaném na  $60^\circ\text{C}$ . Doba leptání byla 30 min.

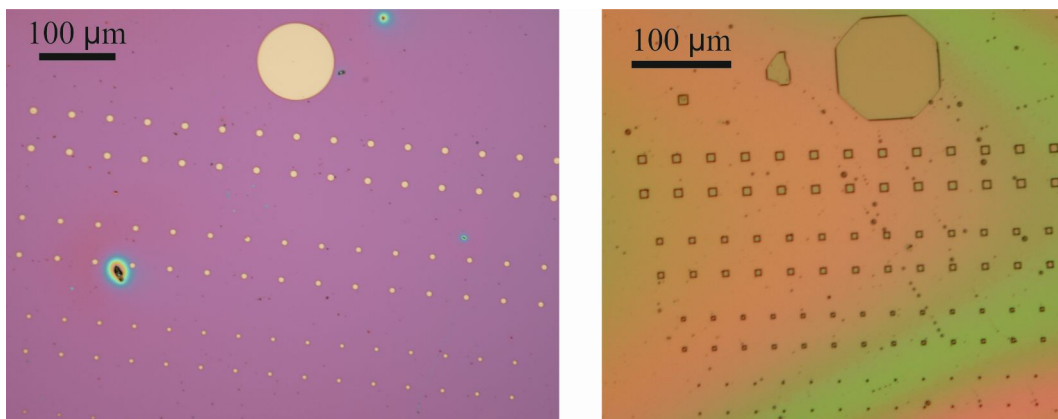
Podleptávání je způsobeno buď podmínkami anizotropního leptání a samotným leptadlem nebo nedostatečně přesným orientováním otvorů v masce vůči hlavní fazetě. Otvory v masce se orientují obtížně, protože elektronový mikroskop Vega 2 disponuje pouze ma-

### 3.7. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU

nuálně řízenými posuvy a posun po ose  $y$  je zajištěn rotačním pohybem. Je tedy velice pravděpodobné, že byla orientace otvorů o několik stupňů posunuta.

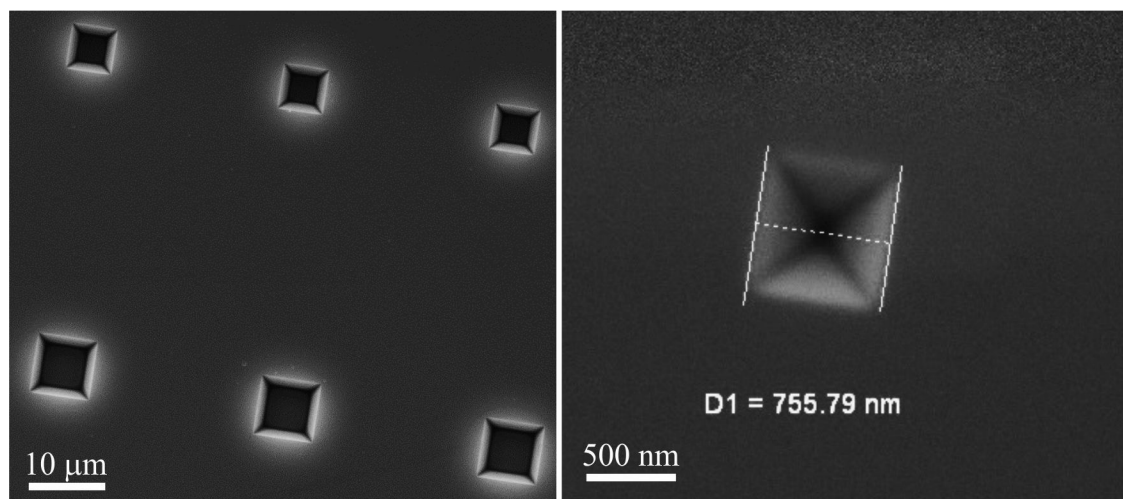
Hlavním důvodem však bylo nejspíš leptadlo. Podle [13] je 25% TMAH sloučenina, která neodpovídá ani jedné z podmínek pro poměry rychlostí leptání v různých směrech 2.1 a 2.2, což vede k podleptávání útvarů a vzniku převrácených pyramid.

Pro další leptání pyramidových útvarů tedy nebylo třeba zkoušet přesně orientovat struktury podle fazety a řezat vzorky z nových waferů, ale stačilo vytvořit masku ve tvaru kruhů, které se následně podleptají na čtverce. Pole kruhů jako maska lze vidět na obr. 3.8 vlevo. Vpravo na témže obrázku jsou již vyleptané útvary přes tuto masku. Leptalo se 30 min ve 25% TMAHu při teplotě 60 °C.



Obrázek 3.8: Obrázek vlevo ukazuje vytvořenou kruhovou masku. Vpravo lze vidět struktury vyleptané přes tuto masku viditelné na optickém mikroskopu. Na kruhu s průměrem 100 μm je velice názorné podleptávání a zarovnávání do směrů  $\langle 110 \rangle$ .

Následující obrázky 3.9 jsou z pozorování těchto útvarů na elektronovém mikroskopu. Na snímku vlevo lze vidět pole čtverců s rozměry 8 μm a 6 μm. Na druhém snímku je

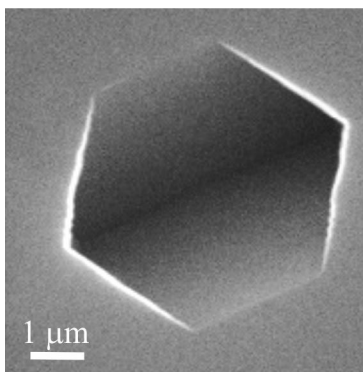


Obrázek 3.9: Obrázek vlevo ukazuje pohled na vyleptané pole struktur. Snímek vpravo ukazuje nejmenší strukturu ve tvaru pyramid, které bylo dosaženo. Leptání proběhlo 30 min ve 25% TMAHu při teplotě 60 °C.

nejmenší pyramidový útvar, kterého bylo dosaženo. Přesného měření délky strany pyramidy bylo dosaženo pomocí softwarového doplňku mikroskopu "Measurement".

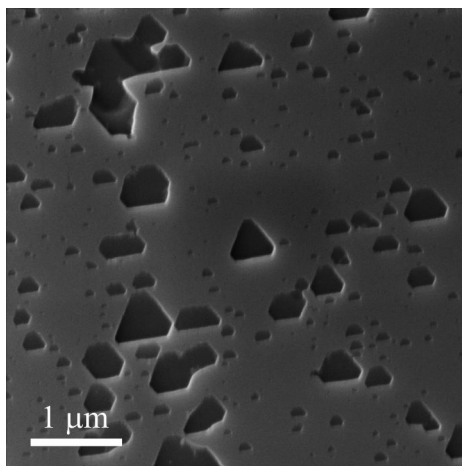
### 3. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU A GERMANIA

Obdobný postup byl uskutečněn i na waferu  $\{110\}$ . Zde byla opět upravena maska na pole kruhů. Došlo k podleptání masky a vznikl útvar popsany v kapitole 2.6. Na obr. 3.10 lze vidět snímek vyleptaného útvaru na waferu  $\{110\}$  pořízený pomocí elektronového mikroskopu.



Obrázek 3.10: Anizotropní leptání waferu  $\{110\}$ . Vzorek se leptal 30 min ve 25% TMAHu při teplotě 60 °C.

Poslední experiment s leptáním křemíkových desek byl proveden na waferu  $\{111\}$  pro demonstraci tvorby trojúhelníkových leptů. Na vzorcích nebyla vytvořena maska, byly pouze ponořeny na dobu 20 s do BHF pro odleptání  $\text{SiO}_2$  a okamžitě poté byly po dobu 60 min leptány ve 25% TMAHu při teplotě 60 °C. Výsledek experimentu pozorovaný elektronovým mikroskopem je na obr. 3.11.



Obrázek 3.11: Anizotropní leptání waferu  $\{111\}$  ve 25% TMAHu při teplotě 60 °C. Doba leptání byla 60 min.

## 3.8. Anizotropní leptání germania

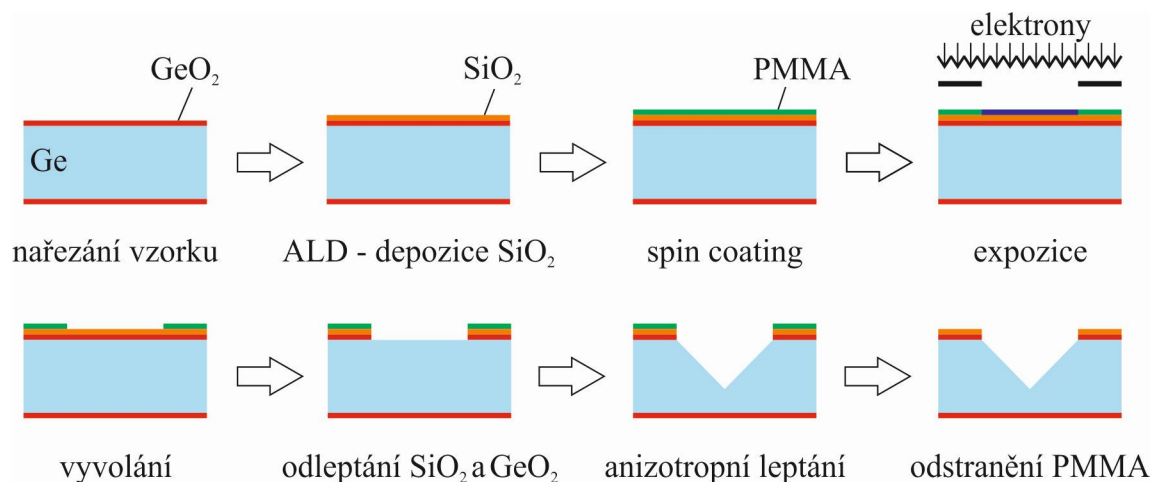
Na křemíku byly ověřeny postupy uvedené v literatuře a v následujícím textu budou uvedeny experimenty s leptáním germania. Pro experimenty byly použity pouze germaniové waferu  $\{100\}$ .

Proces výroby anizotropních leptů byl podobný jako v případě křemíku, lišil se však sloučeninami pro anizotropní leptání a také se v tomto případě odleptával nativní oxid  $\text{GeO}_2$  místo  $\text{SiO}_2$ . Jako maska bylo opět použito pole kruhů. Anizotropní leptání pak bylo

### 3.8. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ GERMANIA

provedeno různými sloučeninami, avšak žádná z nich neměla úspěch. Voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a směs vody a peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ) v poměru 1:4 nebo 1:8 leptaly pouze oxid germaničitý  $\text{GeO}_2$ . Další zkoušená sloučenina byl 25% TMAH, který se osvědčil při anizotropním leptání křemíku, ale jak při pokojové teplotě, tak při zvýšené teplotě ( $60^\circ\text{C}$ ) neměl na germaniu úspěch.

Poslední zkoušená sloučenina byla směs peroxidu vodíku, kyseliny fosforečné a ethanolu v poměru 1:1:1 ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Podle [16] je právě tato směs nejlepší výsledek a její poměr rychlostí leptání ve směrech  $\langle 100 \rangle$  a  $\langle 111 \rangle$  by měl být následující:  $R_{\langle 100 \rangle}/R_{\langle 111 \rangle} \approx 2,5$ . Problémem ale bylo rychlé odleptávání masky PMMA a  $\text{GeO}_2$ . Proto, aby byla maska odolnější, byl do předchozího postupu 3.1 přidán další krok. Metodou ALD (chemická depozice z plynné fáze, která dokáže deponovat tenké vrstvy s teoretickou přesností jedné monovrstvy) byly nadeponovány 3 nm  $\text{SiO}_2$ . Inovovaný postup lze vidět na obr. 3.12. Modifikovaný byl také krok odleptávání nativního oxidu a místo odleptání  $\text{GeO}_2$  je nutné odleptat i přidaný  $\text{SiO}_2$ .

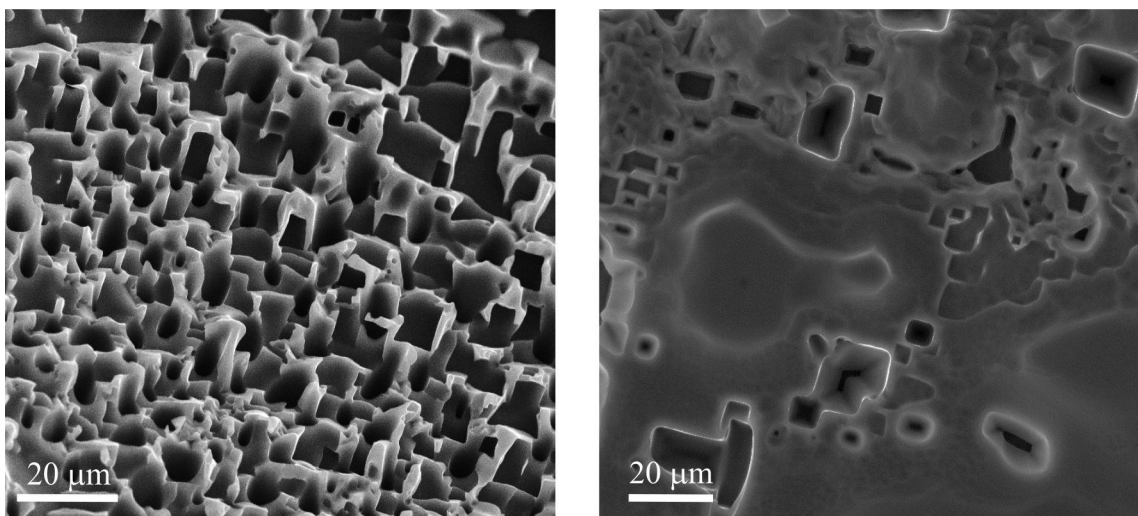


Obrázek 3.12: Modifikovaný postup přípravy mikrostruktur pomocí anizotropního leptání. Prvním krokem je výběr a nařezání waferu s vhodnou orientací. Dalším krokem je nadeponování několika monovrstev  $\text{SiO}_2$  metodou ALD. Krok byl přidán pro vyztužení masky. Následuje elektronová litografie. Poté je nutné odleptat nadeponované  $\text{SiO}_2$  a nativní  $\text{GeO}_2$ . Poslední částí je anizotropní leptání a doplňujícím krokem je odstranění zbylého PMMA.

Po 2 hodinách leptání směsí  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  v poměru 1:1:1 za pokojové teploty nebylo na vzorcích nic vidět. Vzorky byly leptány dalších 10 hodin za stejných podmínek. Výsledek je vidět na obr. 3.13.



### 3. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU A GERMANIA



Obrázek 3.13: Germaniový wafer orientace {100} leptaný 12 hodin ve směsi  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  v poměru 1:1:1 za pokojové teploty

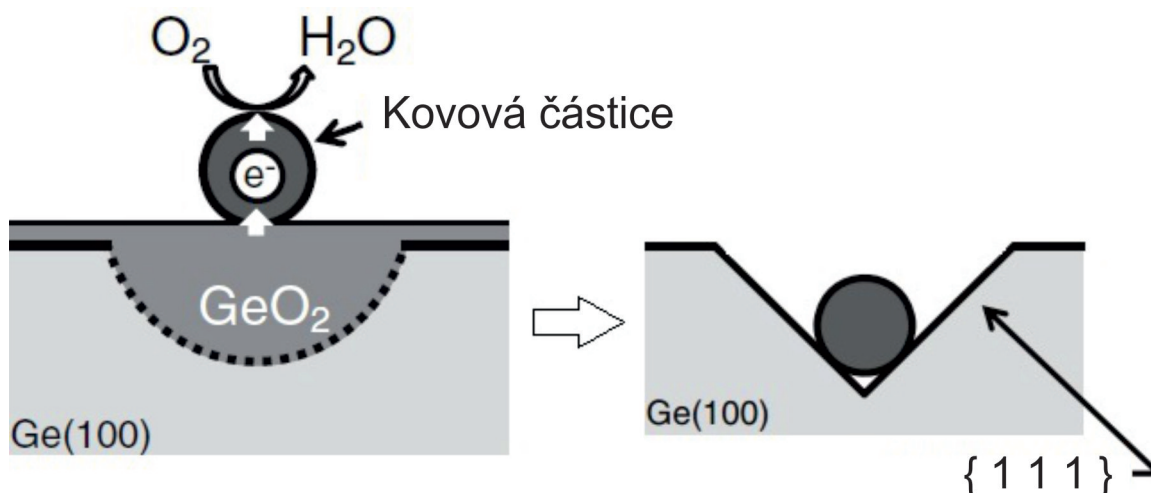
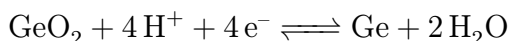
Tato směs tedy pravděpodobně dokáže anizotropně leptat germanium. Problémem do budoucna je příprava vhodné masky, která by byla schopna delší dobu odolávat této směsi.

### 3.8. *ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ GERMANIA*

## 4. Anizotropní leptání germania alternativní metodou

Kvůli nefunkčnímu elektronovému mikroskopu potřebnému pro výrobu masky (viz 1) byly hledány alternativní postupy anizotropního leptání germania. Zdroj [17] popisuje jiný způsob přípravy anizotropních leptů na germaniu. Informace, které se v následujícím textu nacházejí včetně obrázků jsou všechny z uvedeného zdroje. V článku ukazují vyleptání převrácených pyramid ve vodě na germaniovém waferu {100}, který je pokryt kovovými částicemi.

Po nanesení na povrch se kovové částice chovají jako katalyzátory a urychlují přechod elektronů z germania k disociovanému kyslíku ve vodě a mají za následek oxidaci germania (viz. obr. 4.1 vlevo) podle rovnice:



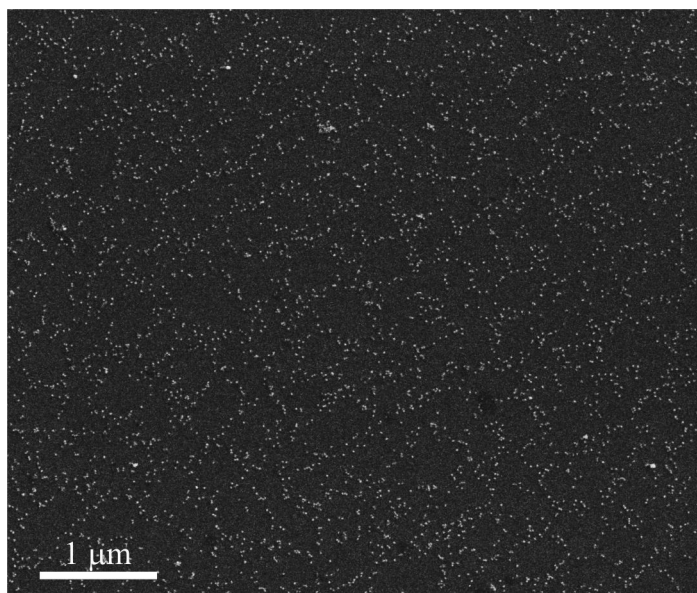
Obrázek 4.1: Na germaniovém povrchu pokrytém kovovými částicemi je urychlena oxidace ve vodě (vlevo). Oxid germaničitý se leptá ve vodě a vzniká díra s přesně definovaným geometrickým tvarem (anizotropní lept). (vpravo).

Oxid germaničitý  $\text{GeO}_2$  se současně rozpouští ve vodě a tento proces vede ke vzniku anizotropního leptu.

### 4.1. Nanesení kovových nanočástic

Při experimentech byly použity stříbrné koloidní nanočástice o rozměrech 20, 40 a 80 nm. Koloidní roztoky byly modifikovány kyselinou chlorovodíkovou (HCl) pro zvýšení počtu adsorbovaných částic. V případě stříbrných nanočástic s velikostí 80 nm byl experiment neúspěšný z důvodu znehodnocení koloidního roztoku. Bylo zpozorováno, že částice na stěnách nádoby, ve které byly uchovávány, utvořily shluky a v roztoku samotném jich zbylo minimum. Na obr. 4.2 jsou nanesené stříbrné nanočástice o průměru 40 nm. Bylo zde použito 600  $\mu\text{l}$  koloidního roztoku a 4  $\mu\text{l}$  HCl. Germaniové vzorky byly do této směsi ponořeny po dobu 30 min. Na obrázku lze vidět, že nanočástice jsou dobře rozprostřeny a netvoří shluky.

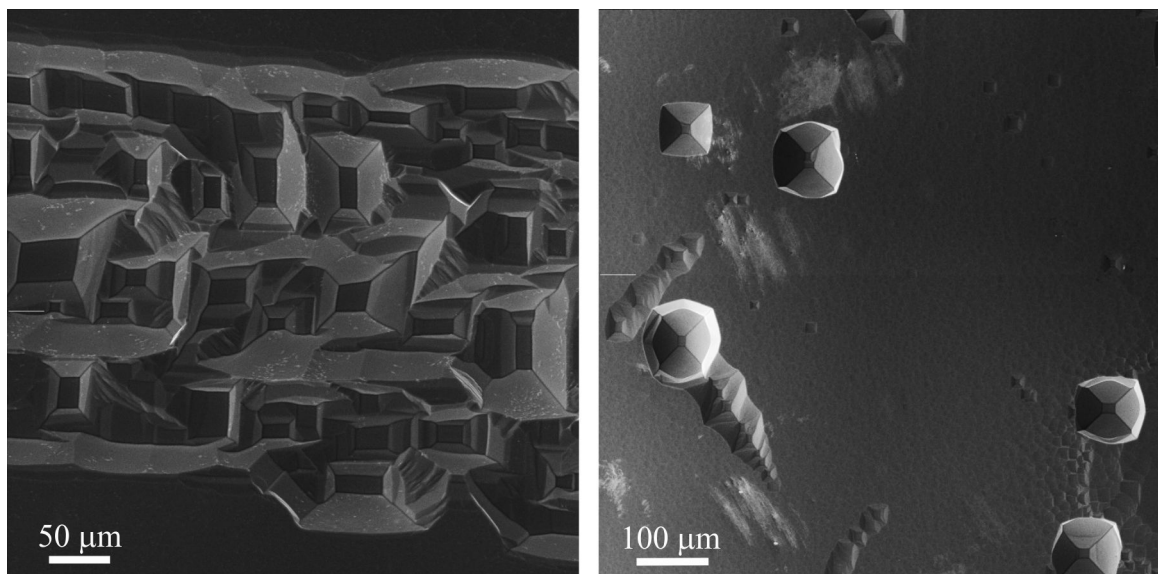
#### 4.2. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ GERMANIA II



Obrázek 4.2: Vzorek s nanosenými nanočásticemi. Při nanášení bylo použito 600  $\mu\text{l}$  koloidního roztoku s nanočásticemi o průměrech 40 nm a 4  $\mu\text{l}$  HCl. Vzorky byly do směsi ponořeny na 30 min.

#### 4.2. Anizotropní leptání germania II

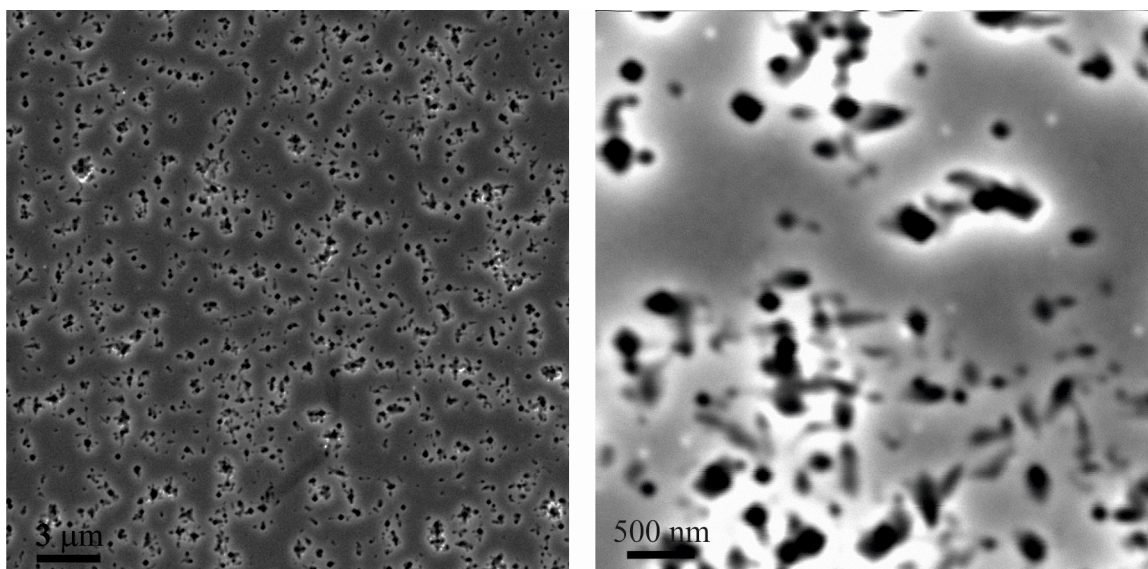
Podle [17] je k leptání germania vhodná voda s vysokým obsahem disociovaného kyslíku. Předpokládalo se, že pro zvýšení počtu disociovaného kyslíku by pomohlo přidat peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Na vzorcích leptaných v  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  v poměru 1:4 a 1:8 se však tvorba anizotropních leptů nepotvrdila. Vyleptaly se pouze části vzorku, které byly mechanicky poškozeny. Pro ověření byl jeden ze vzorků úmyslně poškozen diamantovým hrotem určeným k řezání vzorků (viz. obr. 4.3).



Obrázek 4.3: Tvorba anizotropních leptů v mechanicky poškozených místech. Vlevo rýha vzniklá špatným řezáním vzorků, vpravo díry úmyslně vytvořené diamantovým hrotem. Leptací směs  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  v poměru 1:4, doba leptání 3 dny.

#### 4. ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ GERMANIA ALTERNATIVNÍ METODOU

Po neúspěších s přidáním peroxidem vodíku byly provedeny experimenty pouze s vodou. U takto zpracovaných vzorků se skutečně podařilo dosáhnout anizotropního leptání pod kovovými nanočásticemi. Vzorky na obr. 4.4 byly leptány ve vodě po dobu 4 dnů.



Obrázek 4.4: Na obrázku vlevo lze vidět, že lept vznikl pravděpodobně pod každou nanočásticí (po srovnání s nanosenými koloidy na obr. 4.2). Vpravo je detail vzniklých struktur. Je patrné, že díry mají čtvercový profil. Leptání probíhalo ve vodě 4 dny.

Další postup by zahrnoval nanosení nanočástic na přesně určené místo buď prostřednictvím masky, nebo speciálně upraveného substrátu pomocí ozařování elektrony nebo ionty [18].

#### 4.2. *ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ GERMANIA II*

# Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala problematikou anizotropních leptacích procesů. Hlavním cílem bylo vytvoření struktur na křemíkovém substrátu a přenesení procesu na substrát germaniový. Kromě samotného leptání bylo nutné osvojit si přípravu masky vytvářené pomocí elektronové litografie, protože bylo nezbytné přesně orientovat otvory v masce a kontrolovat jejich velikost.

V praktické části byly úspěšně ukázány základní anizotropní lepty na křemíkových substrátech  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  a  $\{111\}$ . K anizotropnímu leptání křemíku byla použita sloučenina tetramethylamonium hydroxid (TMAH). V případě leptání vzorku s orientací  $\{100\}$  touto sloučeninou vznikají pyramidové lepty vždy, nezávisle na orientaci otvorů v masce. Této skutečnosti bylo využito při vytvoření nejmenšího leptu obrácené pyramidy o hraně menší než  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

Na téma anizotropního leptání germania existuje pouze malé množství publikací. Proto bylo potřeba nalézt sloučeninu, která spolehlivě vytváří anizotropní lepty. Jako nejlepší se jeví směs  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  v poměru 1:1:1, u které byla prokázána tvorba anizotropních leptů. Problémem byla chemicky málo odolná maska.

Byl také vyzkoušen alternativní způsob přípravy anizotropních leptů na germaniu. Jedná se o urychlenou oxidaci povrchu pod kovovou částicí a následné odleptání oxidovaného povrchu. Metoda je zajímavá především snadným provedením a možností vytváření struktur menších rozměrů, než by bylo možné při použití klasického postupu. Tímto způsobem se podařilo na germaniovém substrátu  $\{100\}$  vytvořit anizotropní lepty ve tvaru převrácených pyramid.

V návaznosti na tuto práci se další experimenty zaměří na hledání masky, která odolá směsi  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , prostřednictvím které by bylo možné uzpůsobit velikost leptů. Další plán do budoucna je nanášení kovových částic přes masku, případně nanášení na substrát upravený elektronovým nebo iontovým svazkem a následné vytváření anizotropních leptů.

Jedním z dalších aplikací této práce je tvorba struktur spojováním dvou a více nanovláken uvnitř anizotropních leptů. Jako nejvhodnější k tomuto účelu se zdají být pyramidové lepty na waferech  $\{100\}$ , které s povrchem svírají úhel  $54,7^\circ$ , protože právě takový úhel svírají s povrchem i nanovlákná rostoucí z rovin  $\{111\}$  [19]. Tento vyleptaný útvar by umožnil nechat růst nanodráty přímo proti sobě.

## ZÁVĚR



# Literatura

- [1] KRÁTKÝ, S.: *Technologie leptání křemíku*. [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 77 s.
- [2] BALAJKA, J.: *Výroba membrán pomocí anizotropního leptání křemíku*. [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 43 s.
- [3] VAZSONYI, E., et.al.: Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 1999, roč. 57, č. 2, s. 179-188. ISSN 0927-0248.
- [4] Spin Coat Theory. *Columbia University in the City of New York*. [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>
- [5] Praktická elektronová litografie. *Ústav přístrojové techniky AV ČR*. [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.isibrno.cz/teams/EBL/PraktickaEBL-ED.pdf>
- [6] Silicon, Chemical Element. *Chemistry: Foundations and Applications.* [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.chemistryexplained.com/elements/P-T/Silicon.html>
- [7] MATSUBARA, H., et al.: Evidence of low interface trap density in GeO<sub>2</sub>/Ge metal-oxide-semiconductor structures fabricated by thermal oxidation. *Applied Physics Letters.*, 2008, roč. 93, č. 3, s. 032104. ISSN 0003-6951.
- [8] KITTEL, Charles.: *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd. Praha: Academia, 1985, s. 21-49.
- [9] ELWENSPOEK, M.: On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society.*, 1993, roč. 140, č. 7, s. 2075-2080. ISSN 0013-4651.
- [10] SEIDEL, H.: The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance for micromachinings. *Research and Development. Technical-Scientific Publications (1956-1987): Retrospective View and Prospects. Jubilee Edition on the Occasion of the 75th Anniversary of Dipl.-Engr. Dr.-Engr. E.H. Ludwig Boelkow.*, 1987, s. 127-130.
- [11] Anisotropic Wet-etching of Silicon. SATO, K. *COE for Education and Research of Micro-Nano Mechatronics The Nagoya University Global COE Program*. [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://gcoe.mech.nagoya-u.ac.jp/basic/pdf/basic-02.pdf>
- [12] MADOU, Marc J.: *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology volume II*. 3. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2012, 3 sv. ISBN 978-0-8493-3180-0.
- [13] FRANSSILA, Sami.: *Introduction to microfabrication*. 2. vyd. Chichester, West Sussex [England]: John Wiley, 2010, s. 237-254. ISBN 978-0-470-749-83-8.

## LITERATURA

- [14] BASSOUS, E.: Fabrication of novel three-dimensional microstructures by the anisotropic etching of (100) and (110) Silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices.*, 1978, roč. 25, č. 10, s. 1178-1185. ISSN 0018-9383.
- [15] NANO<sup>TM</sup>PMMA and COPOLYMER *MicroChem: Innovative Chemical Solutions for MEMS and Microelectronics.* [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [http://www.microchem.com/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf)
- [16] LEANCU, R., et al.: Anisotropic etching of germanium. *Sensors and Actuators A: Physical.*, 1995, roč. 46, 1-3, s. 35-37. ISSN 0924-4247.
- [17] KAWASE, T., et al.: Metal-assisted chemical etching of Ge(100) surfaces in water toward nanoscale patterning. *Nanoscale Research Letters.*, 2013, roč. 8, č. 1, s. 151. ISSN 1931-7573.
- [18] KOLÍBAL, M., et.al.: Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams. *ACS Nano.*, 2012, roč. 6, č. 11, s. 10098-10106. ISSN 1936-0851.
- [19] KOLÍBAL, M., et.al.: In-situ observation of <110> oriented Ge nanowire growth and associated collector droplet behavior. *Applied Physics Letters.*, 2011, roč. 99, č. 14, s. 143113 (143113 s.) ISSN 0003-6951.